

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-072501

(43)Date of publication of application : 27.03.1991

(51)Int.Cl.

C08B 37/08  
C07D487/22

(21)Application number : 02-112182

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.04.1990

(72)Inventor : HASHIMOTO NAOTO  
OKADA JIYUNYA  
MORI MOTOYA

(30)Priority

Priority number : 01113446 Priority date : 02.05.1989 Priority country : JP

## (54) CHITOSAN-PHTHALOCYANINE COMPOUND AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a chitosan-phthalocyanine compd. excellent in the moldability, resistance to water washing, and deodorizing capability by selecting a condensation product of chitosan with a specific phthalocyanine deriv. (salt).

CONSTITUTION: A condensation product of chitosan with a phthalocyanine deriv. (salt) of the formula,  $MPc-(COOH)_n$  (wherein Pc is phthalocyanine ring; M is H or a metal atom; and (n) is 1-8) (e.g. iron phthalocyanine-tetracarboxylic acid) is selected.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-72501

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 B 37/08  
C 07 D 487/22

識別記号

A

庁内整理番号

6859-4C  
8314-4C

⑬ 公開 平成3年(1991)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 キトサン-フタロシアニン化合物およびその製造法

⑮ 特 願 平2-112182

⑯ 出 願 平2(1990)4月28日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)5月2日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-113446

⑳ 発 明 者 橋 本 直 人 大阪府吹田市津雲台4丁目4番15号

㉑ 発 明 者 岡 田 惇 也 兵庫県芦屋市津知町6番7号

㉒ 発 明 者 毛 利 元 哉 大阪府茨木市東太田1丁目5番122号

㉓ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号

㉔ 代 理 人 弁理士 森 岡 博

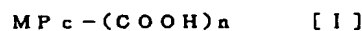
明 細 書

1. 発明の名称

キトサン-フタロシアニン化合物  
およびその製造法

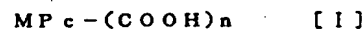
2. 特許請求の範囲

(1) キトサンおよび下式:



[式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1~8の整数を意味する]  
で表されるフタロシアニン誘導体、またはその塩との縮合物であるキトサン-フタロシアニン化合物。

(2) キトサンと、下式:



[式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1~8の整数を意味する]  
で表される化合物またはその反応性誘導体とを反応させることを特徴とするキトサン-フタロシアニン化合物の製造法。

(3) 前記請求項1記載の高分子化合物を用い

たことを特徴とする脱臭剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はキトサン-フタロシアニン化合物およびその製造法に関する。さらに詳しくは、本発明はキトサンにフタロシアニンの側鎖が導入された形態の新規高分子化合物であり、脱臭剤などとして用いられる。

従来の技術

フタロシアニン(MPc)は、葉緑体中に含まれているポルフィリン化合物などとも近縁のアザアヌレン化合物であり、その誘導体は顔料として用いられている。また、近年、電子・電気・光機能性分子(化合物)としても注目されており、その誘導体には金属錯体触媒として種々の反応に用いられているものがある。かかるフタロシアニンの有する触媒作用発現の機構としては、特に中心金属の錯体形成能による種々配位子のとりこみ、ついでそれら配位子と中心金属との間の電子授受による配位子の活性化、酸化・還元などが考えられて

いる。

#### 発明が解決しようとする課題

従来、このような機能性分子であるフタロシアニン誘導体自身を重合(会合)させたり、あるいは、他の高分子鎖中に側鎖基として導入することにより高分子化合物の耐熱性や導電性の向上をはかり、あるいは有機磁性体を得るなど、加工性と機能を兼ね備えた機能性素材を提供しようとする試みが種々なされている。

これらのうちフタロシアニンの重合(会合)は、配位子と結合する“結合手”を用いるため、前記の触媒作用の発現には本質的に好ましくない。一方、フタロシアニン化合物、なかでも鉄-フタロシアニン誘導体の酸化触媒としての機能に着目した消臭繊維(化学42巻5号(1987))や消臭性ポリウレタンフォーム(特開昭83-54453号)なども公知であるが、これらはフタロシアニン分子が単に繊維に含浸されていたり、ウレタン高分子中に分散しているにすぎない。このため、特にpHの高い水による耐洗濯性が低く、またこれら素材を

化合物が優れた成型性、耐水洗性、脱臭能を有することを発見し本発明を完成した。

本発明は、キトサンおよび下式：



[式中、Pcはフタロシアニン環、Mは水素原子または金属原子、nは1～8の整数を意味する]で表されるフタロシアニン誘導体、またはその塩との縮合物であるキトサン-フタロシアニン化合物、およびその製造法を提供するものである。また、本発明は該高分子化合物を用いた脱臭剤を提供するものである。

本発明化合物の一方の原料であるフタロシアニン- (モノあるいは多価)カルボン酸誘導体は、一般式： $\text{MPc}-(\text{COOH})_n$ で表される。

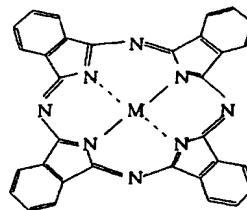
前記の式中、MPcはフタロシアニン環(Pc)の中心に水素原子または金属原子Mが結合した下式：

ほかの素材と複合した場合、含浸、分散されていた活性分子である金属フタロシアニンが逸失する恐れがある。さらに、その機能が発揮されやすい形で活性分子が高分子支持体中に分散していることについては確証がない。

また、このような金属(鉄)-フタロシアニン誘導体を分散、含浸させた高分子化合物の欠点を解消するため、該化合物をポリ(2-ビニルピリジーン-スチレン)共重合体、あるいはポリウレタンに共有結合させたポリマーも知られている(H. Shirai et.al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 157(1983); H. Shirai et.al., Makromol. Chem., 181, 691(1983)、白井汪芳ら、繊維学会誌、41, 226(1985); 増田直己ら、日本化学会第58春季年会要旨集(1989))。

#### 課題を解決するための手段

本発明者らは、天然、特に、甲殻類の殻に多量に存在するキチンから容易に得られるキトサンにフタロシアニン- (モノあるいは多価)カルボン酸誘導体を縮合させたキトサン-フタロシアニン化



のフタロシアニン化合物を意味する。

金属Mとしては種々のものが用いられてよいが、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、V、Mnなどが好ましく、特にFe、Cuが好ましい。

$-(\text{COOH})_n$ はフタロシアニンのベンゼン環に結合したカルボキシル基を示す。また、nは1～8であってモノまたは多価カルボン酸の形態のものが適宜用いられ、さらにカルボン酸の塩の形態であってもよい。各ベンゼン環上のカルボキシル基の位置、数は特に限定されず異性体の混合物が使用されてよい。また、結合カルボキシル基の数が異なる化合物の混合物であってもよい。

該金属-フタロシアニン- (モノあるいは多価)カルボン酸誘導体の具体例としては、金属-

フタロシアニン-ジカルボン酸、金属-フタロシアニン-テトラカルボン酸、金属-フタロシアニン-オクタカルボン酸などが挙げられる。なお、前記金属フタロシアニン誘導体はそれ自体公知の化合物であり、公知の方法またはこれと類似の方法により得られる（例えば、H. Shirai, et. al., Makromol. Chem., 178, 1889('77)参照）。

本発明高分子化合物の他方の原料であるキトサンは、直接自然界にて産出されることもあるが、一般には甲殻類の殻、昆虫の外骨格、微生物の細胞壁中に存在するキチンをアルカリあるいは酵素（キチンデアセチラーゼ、あるいは該酵素を生産する微生物）を用いて加水分解・脱アセチル化するなど公知の方法にて得られる。このようにして得られたキトサンは、粉末、フレーク、繊維状などの形態で市販されている。かかるキトサンは、通常はキチンの完全な脱アセチル体ではなく、若干のN-アセチル基が残存しているとされ、また、特に加水分解においてアルカリを用いた場合は、平均分子量も原料のキチンより小さくなっている

公知の方法が用いられる（例えば、H. Shirai, et. al., Makromol. Chem., 181, 575(1980)参照）。

ついで、このようにして得られたフタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸ハロゲン化物とキトサンとを反応させる。反応は、溶媒ないし分散剤としての媒質中に行うのが好ましい。このような媒質の具体例としては、ハロゲン化炭化水素（例えば、ジクロルメタン、クロロホルム、ジクロルエタンなど）、芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレンなど）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、エステル類（例えば、酢酸エチルなど）、低級カルボン酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、ギ酸など）、アミド類（例えば、ホルムアミド、アセタミド、ジメチルホルムアミドなど）、スルホン、スルホキシドなど（例えば、ジメチルスルホキシド、スルホランなど）、芳香族第三級アミン類（例えば、ピリジン、ピコリン、キノリンなど）、脂肪族あるいは芳香族のニトロ化合物（例えば、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロ

と推定されているが、本発明化合物の原料としては、それらのいわゆるキトサンがいずれも好適に用い得る。また、本発明にて用いられるキトサンとしては目的に応じ親水性基、疎水基などを適宜導入した種々の誘導体を用いてもよい。

本発明化合物を製造するには、これらキトサンにフタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸成分を反応させる。かかる反応には該カルボン酸の反応性誘導体を用いるのが好ましく、共有結合により誘導体分子をキトサン分子に結合（縮合）させて所望の化合物を得る。

かかるカルボン酸の反応性誘導体としては、対応するカルボン酸ハロゲン化物、活性エステルなどが挙げられるが、特に酸ハロゲン化物が好ましい。酸ハロゲン化物としては、酸クロリド、酸ブロミド、酸ヨウリドなどが挙げられるが、特に酸クロリドが好適である。フタロシアニン-（モノあるいは多価）カルボン酸から対応するハロゲン化物を得るには、前者をチオニルクロリド、チオニルブロミド、オキシ塩化リン、五酸化リンなどで処理する

ベンゼンなど）、あるいはこれらの混合物が挙げられる。なお、これら媒質中においてキトサンは通常膨潤するか、あるいはほとんど溶解する。

縮合反応は、適当な塩基ないし脱酸剤などの縮合助剤の存在下に行うのが好ましい。かかる縮合助剤としては、脂肪族第三級アミン類（例えば、トリエチルアミンなど）、芳香族第三級アミン類（例えば、ピリジン、ピコリン、キノリンなど）、4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、DBU、DBNなどの有機塩基、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなどの無機塩類、酢酸ナトリウム等の塩類などが挙げられる。

反応温度、反応時間は、用いる原料フタロシアニン誘導体、反応媒質、縮合助剤によっても異なるが、通常約-40～120℃の範囲で行うのが好ましく、より好ましくは、約-10～70℃で行うのがよい。反応時間は約0.5～48時間、好ましくは、約1～20時間である。

また別法として、それ自体公知の縮合方法によ

り、脱水縮合剤存在下、フタロシアニン（モノあるいは多価）カルボン酸とキトサンとを直接反応させてもよい。

脱水縮合剤としてはカルボジイミド類、カルボジイミダゾール類あるいはクロロギ酸エステル類と三級アミン類との組み合わせなどが挙げられるが、カルボジイミド類が好ましい。

カルボジイミド類としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジオートリルカルボジイミド、ジ-p-トリルカルボジイミドおよびジ-第三級ブチルカルボジイミドなどの脂溶性カルボジイミド類も用い得る。しかしながら反応後生成する対応尿素誘導体が水洗により容易に除去でき、また若干量の水分の存在下にも用い得る点で、例えば1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジエチルアミノ)カルボジイミドあるいは1-シクロヘキシル-3-(2-モルホリノエチル)カルボジイミドなどのいわゆる水溶性カルボジイミド類が有利に用いられる。

る場合は、適宜反応液をメタノールなどの溶媒で希釈したのち、不溶物を濾過、遠心分離などの常法により取得し、ついでこれを有機溶剤、アルカリ液、水などで洗滌して反応媒質、未反応フタロシアニン誘導体、およびアルカリ液中に容易に溶解されるフタロシアニン誘導体を除き、乾燥することにより目的物を得る。また、目的物が反応溶媒に溶けている場合には、該溶媒を減圧下で留去後、残留物を前記に準じて処理するか、あるいは直ちに後記の成形条件に準じて処理して目的物を得てもよい。

前記キトサンとフタロシアニン誘導体との縮合は、主としてフタロシアニンに結合するカルボキシル基とキトサンのアミノ基との間の酸アミド結合によって生じ、高分子のキトサンにフタロシアニン誘導体の側鎖がペンダント状に結合した形態となる。なお、これら結合の一部には、キトサンのOH基とフタロシアニン誘導体のカルボキシル基との間のエステル結合が存在してもよい。

本発明のキトサン-フタロシアニン化合物は、

前記脱水縮合剤の使用量は、適宜調整されてよいが、例えばカルボジイミド類の場合は、フタロシアニン（モノあるいは多価）カルボン酸に対し、1~100モル当量、好ましくは約1~50モル当量用いるのがよい。

該カルボジイミドを用いる縮合反応は、溶媒ないし分散剤としての媒質中で行うのが好ましく、これら溶媒ないし分散剤としては、前記フタロシアニン（モノあるいは多価）カルボン酸ハロゲン酸とキトサンとの反応に関して記載した溶媒ないし分散剤がここでも挙げられる。

また、該縮合反応は、適当な塩基触媒、たとえば4-ジメチルアミノピリジンないし4-ピロリジノピリジンなどを添加することによりさらに効率よく行うことができる。

反応温度は通常約-10~120℃の範囲で行うのが好ましく、より好ましくは、約0~80℃で行うのがよく、反応時間は約0.5~48時間、好ましくは、約1~24時間である。

反応終了後、目的物が反応溶液中に析出してい

キトサンと同様、例えば希ギ酸、希酢酸、アスコルビン酸、その他ウロン酸の水溶液などに加えることによりゾルが生じ、これを希アルカリで処理してシート状ないしフィルム状、繊維状、不織布状、粉末状・粒状・ビーズ状などに容易に成形することができる。また、他の天然（セルロースなど）、あるいは非天然の高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリウレタンなど）、あるいは活性炭やリン酸カルシウムなどの適当な無機材料と混合して成形し複合材料としてもよい。

#### 発明の効果

本発明のキトサン-フタロシアニン化合物は、キトサンと同等の優れた成型性を備え、硫化水素などの悪臭規制物質、特に酸性臭に対して優れた脱臭能を有し、単独で、また他の脱臭材料と組み合わせた複合材料の形で脱臭剤、脱臭織物、脱臭シート、脱臭フェルトなどとして使用することができる。

また、キトサン-フタロシアニン化合物は、水洗、特に微~弱アルカリ性水による洗浄に対し優

れた耐性を示すと共に、キトサンによる重金属イオンの吸着により水の脱臭、浄水剤として用いることができる。

さらに、本発明の化合物はフタロシアニン類が低毒性であり、キトサンが抗菌性、生体親和性、自然分解性、ガスバリアー性(ガスの選択透過性)を有するので創傷被覆布、生鮮食品などの鮮度保持用フィルムなどとして用いることができる。

#### 実施例

つぎに、実施例および参考例により本発明をさらに詳しく説明する。

##### 参考例1

トリメリット酸無水物3.2g、無水フタル酸7.4g、尿素40g、無水塩化第二鉄6.5g、モリブデン酸アンモニウム・四水和物1.64gをよく混ぜ合わせ、ニトロベンゼン200mlを加えて、170~180℃の油浴中で3時間加熱撹拌した。放冷後ニトロベンゼン層を傾斜して除いた。ついで残留物をメタノールで洗った後、含水メタノール中で砕き、不溶物を濾取し、さらに

メタノールで洗いつつ濾取し、さらに水-メタノールついでメタノールで洗った後風乾して14.4gの灰緑黒色粉末を得た。この粉末2gを水酸化カリウム60gを水60mlに溶かした液に加え、約80℃にて16時間加熱撹拌し、以後参考例1と同様に処理して317.1mgの鉄-フタロシアニン-ジカルボン酸を濃青紫色粉末として得た。

##### 参考例3

トリメリット酸12.8g、尿素40g、無水塩化亜鉛5.45gおよびモリブデン酸アンモニウム1.64gを200mlのニトロベンゼン中170~180℃の油浴中で4.5時間加熱し、放冷後ニトロベンゼン層を傾斜して除いた。残留物を水-メタノールで洗い、不溶物を濾取し、さらにメタノールで洗浄後風乾して21.73gの緑色があった黒色固体を得た。この固体10.0gを50%水酸化カリウム水溶液300gと70℃にて2.5時間加熱後3倍容量の水を加えてかきまぜた後濾過し、濾液を6N塩酸にて強酸性にし

含水メタノール、ついでメタノールで洗った後風乾して12.94gの灰緑色粉末を得た。

得られた粉末2gを水酸化カリウム60gを水60mlに溶かした液に加え、80℃の油浴中で16時間かきまぜ、反応液を水550mlで薄め、濾過し、沈澱をさらに水で抽出した。濾液と抽出液とを合わせ、6N塩酸にて強酸性とし、生成した沈澱を濾取した。これを希水酸化ナトリウム水溶液に溶かし出し、濾過し、濾液を再び塩酸で酸性とし、生成した沈澱を濾取し、水、ついでメタノールで洗浄後、乾燥して鉄-フタロシアニン-モノカルボン酸407.5mgを青黒色粉末として得た。

##### 参考例2

トリメリット酸無水物6.4g、無水フタル酸4.92g、尿素40g、無水塩化第二鉄6.5g、モリブデン酸アンモニウム・4水和物1.64gおよびニトロベンゼン200mlの混合物を160~175℃の油浴中で3時間加熱撹拌した。放冷後ニトロベンゼン層を除いた。残留物を水-メ

タノールで洗った後風乾して14.4gの灰緑黒色粉末を得た。この粉末2gを水酸化カリウム60gを水60mlに溶かした液に加え、約80℃にて16時間加熱撹拌し、以後参考例1と同様に処理して317.1mgの鉄-フタロシアニン-ジカルボン酸を濃青紫色粉末として得た。

##### 参考例4

参考例3と同様にして、ただし無水塩化亜鉛の代わりに $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  7.9gを用いて反応し、反応物を同様に処理して17.20gの黒味があった灰褐色固体を得た。得られた固体5.0gを50%水酸化カリウム水溶液180gと60℃にて70分間加熱後、参考例5におけると同様に処理して2.52gのマンガン-フタロシアニン-テトラカルボン酸を得た。

##### 参考例5

参考例3と同様にして、ただし無水塩化亜鉛の代わりに五酸化バナジウム3.64gを用いて反応を行い、反応物を同様に処理して19.21gの緑色固体を得た。この固体5.0gを50%水

酸化カリウム水溶液180gと60℃にて80分加熱後、参考例5に準じて処理し、オキシバナジウム-フタロシアニン-テトラカルボン酸569mgを濃緑色粉末として得た。

#### 実施例1

10%酢酸にキトサン(和光純薬(株)製)を溶解し、濃度約1%の均質な粘稠液を調製した。これを1N-NaOH溶液中に滴下してキトサンゲルを得、これを濾別し水洗し凍結乾燥後、さらに真空乾燥して乾燥キトサンゲル1.08gを得た。このゲルを30mlの酢酸に加え、室温で1時間攪拌して分散させ、ついで無水酢酸ナトリウム1.7gとジクロロメタン7.5mlとを加えて、さらにしばらく攪拌した。別に、鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸0.1gをチオニルクロリド0.4gとトルエン-ピリジン混液1ml(トルエン10mlにピリジン2滴を添加)中にて24時間加熱還流し、溶媒を溜去して鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸クロリドを得た。これをジクロロメタン12.5mlに分散させた液を

法): 0.29% [フタロシアニン含量: 約3.8%]、FT-IR (KBr,  $\nu_{cm^{-1}}$ 、キトサンの吸収との差スペクトル測定より): 1720.656(w)、1664.075(m)、1613.154(w)、1564.088(m)、1513.545(w)、1150.427(w)、1109.312(w)、1020.869(m)

#### 実施例3

苛性カリ上に真空中室温で一晩乾燥したキトサン(和光純薬(株)製)1.08gを無水ピリジン30mlに加え、1時間攪拌した。これに、鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸0.1gから製した対応酸クロリドをジクロロメタン20mlに分散した液を水冷下、5分間かけて加えた。ついで室温で30分かきまぜた後、5時間加熱還流した。水10mlを加えて室温で3時間かきまぜた後沈殿を濾取し、1N KOH(10mlずつ)で15回洗浄した後さらに水洗した。得られたゲル状物を50mlの0.01N NaOHと共に24時間かきまぜ、沈殿を濾取し、水洗後真空乾燥してキトサン-フタロシアニン化合物1.09gを得た。

前記キトサンゲルの分散液に水冷下5分間にわたって加えた。添加終了後、室温で1時間攪拌し、さらに1時間加熱還流した。生成した着色沈殿を濾過し、MeOH(10ml×2回)、1N KOH(7ml×2回)、さらに0.1N KOH(10回)、水(3回)で順次洗浄後、遠心分離で沈殿させ3回水洗した。得られた緑色のゲル状物を900mlの0.01N NaOHに懸濁し室温にて17時間攪拌した後、遠心分離で沈殿を集めた。水で3回洗浄後、真空乾燥して緑青色のキトサン-フタロシアニン化合物0.98gを得た。

#### 実施例2

実施例1で得られたキトサン-フタロシアニン化合物100mgを10%酢酸25mlに加えてゾルを得、これを1N NaOH75ml中に室温で注下した。得られたゲルを含む液をふるいを通して濾取し、多量の水で洗浄後凍結乾燥して0.1gのキトサン-フタロシアニン化合物の糸状乾燥ゲルを得た。

Fe含量(%、原子吸光、試料分解: 湿式灰化

#### 実施例4

実施例3で得たキトサン-フタロシアニン化合物100mgを実施例2と同様に処理して0.1gのキトサン-フタロシアニン化合物の糸状乾燥ゲルを得た。Fe含量(%): 0.05% [フタロシアニン含量: 約0.7%]

#### 実施例5

乾燥キトサンゲル500mgを15mlの酢酸に加え、室温で30分間攪拌した。これに1.7gの無水酢酸ナトリウムを加えてしばらくかきまぜた。ついで0.1gの鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸から製した対応酸クロリドをジクロロメタン2.5mlに分散した液を水冷下5分間かけて加え、さらに室温で30分間かきまぜ、ついで2時間加熱還流した。水1mlを加えて室温で3時間かきまぜた後、実施例1と同様に処理してキトサン-フタロシアニン化合物0.5gを得た。

#### 実施例6

実施例5で得たキトサン-フタロシアニン化合物

物0.2gを70mlの10%酢酸に加えてゾル状にした。これを1N KOH水溶液200mlに注下し、生成した糸状ゲルをふるいを通して濾取した。ついで、このゲルを水洗後、凍結乾燥してキトサン-フタロシアニン化合物の糸状乾燥ゲル0.19gを得た。Fe含有量(%)：0.33% [フタロシアニン含量：約4.4%]

#### 実施例7

キトサン(和光純薬(株)製)1.08gを酢酸30ml中 無水酢酸ナトリウム1.7gと共に1時間かきまぜ、ついでこれに7.5mlのジクロロメタンを加えてしばらくかきまぜた。ついで、これに銅-フタロシアニン-テトラカルボン酸0.11gをチオニルクロリド0.4mlとトルエン-ピリジン混合液(トルエン10mlに2滴のピリジンを添加)中にて24時間加熱還流して製した銅-フタロシアニン-テトラカルボン酸クロリドをジクロロメタン12.5mlに分散した液を10分間に加え、室温で30分間かきまぜた後3時間加熱還流した。沈殿を濾取し実施例1における

#### 実施例9

実施例1と同様にして得た乾燥キトサンゲル500mgと、実施例1に準じて鉄-フタロシアニン-オクタカルボン酸から製した対応クロリドとをピリジン中、4-ジメチルアミノピリジン260mgを添加しながら反応させた。反応液を実施例8と同様に処理してキトサン-フタロシアニン化合物0.48gを得た。

#### (脱臭試験例)

前記実施例2および6にて得られた糸状ゲル40mgを濾紙(直径7.5cm)上に広げ、マグネチックスターラーにて内部気体の攪拌ができるデシケーター(内容積4.5l)に入れた。該デシケーター内に濃度が100ppmになるよう希釈硫化水素ガスを注入し、該装置内の硫化水素濃度をガスクロマトグラフィー((株)島津製作所製GC装置)で経時的に定量した。測定は室温で行った。第1表に一定時間経過後の残存硫化水素濃度を示す。

と同様に処理して青色のキトサン-フタロシアニン化合物1.23gを得た。Cu含有量(%)、原子吸光、試料分解：湿式灰化法)：0.11% [フタロシアニン含量：約1.3%]

#### 実施例8

実施例1と同様にして得た乾燥キトサンゲル500mgをピリジン30mlに加え、室温で約5時間かきまぜ殆ど溶解し、ついで4-ジメチルアミノピリジン130mgを加えて溶かした。この液に、鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸0.1gから実施例1と同様にして製した対応クロリドをジクロロメタン2ml中に分散させた液を滴下し、ついで該反応液を室温にて一夜かきまぜた。ピリジンを減圧留去後、残留物を150mlの10%酢酸に加えて室温でかきまぜほぼ均質な分散液とした。この液を1N NaOH 750ml中に注下し生成した青色のゲル状沈殿をふるいで濾取し、洗液が無色、中性になるまで水洗後、凍結乾燥してキトサン-フタロシアニン化合物0.45gを得た。

第 1 表

実施例	残存硫化水素濃度 (ppm)		
	0分	30分	180分
2	100	66	—
6	100	71	28

#### 実施例10

乾燥キトサンゲル250mgを50mlのピリジン中で一夜室温で膨潤させた。これに鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸50mgを加え、やや加温してほぼ溶かし、室温まで冷却した。ついで、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノ)プロピルカルボジイミド(以下、WSCと表す)77mgと4-ジメチルアミノピリジン(以下、DMAPと表す)を加え室温で30分攪拌後、約100℃の油浴中で30分加温攪拌した。放冷後減圧下に溶媒を溜去し、残渣を25mlの10%酢酸と70mlの水の混液に溶かした。得られた溶液を1N苛性ソーダ63ml中に注入し、凝固したゲルをふるいで濾取し、洗液が中性になるま



で水洗した後、凍結乾燥して230mgのキトサン-フタロシアニン化合物を暗青色の繊維状物として得た。(鉄含量: 0.54%; フタロシアニン含量: 7.2%)

#### 実施例11

DMAPを使用しなかったこと以外は実施例10と同様にして反応を行い、229mgのキトサン-フタロシアニン化合物を得た。(鉄含量: 0.34%; フタロシアニン含量: 4.53%)

#### 実施例12

鉄-フタロシアニン-オクタカルボン酸110mgを2滴のピリジンを含む1.5mlの乾燥トルエン中、0.6mlのチオニルクロリドと約80℃にて3時間加温した。ついで溶媒を溜去、乾燥して鉄-フタロシアニン-オクタカルボン酸クロリドを得た。得られた酸クロリドの全量を、乾燥キトサンゲル500mgを30mlのピリジン中で膨潤させた中に加え、しばらく室温で攪拌した。つぎにDMAP 260mgを加え、約80℃にて1時間加温後、常法により後処理し、アルカリ固

0.1gと乾燥キトサンゲル500mgとを実施例13と同様に反応させ、後処理して280mgのキトサン-フタロシアニン化合物を青色の繊維状物として得た。(コバルト含量: 0.28%; コバルトフタロシアニン含量: 3.55%)

#### 実施例15

乾燥キトサンゲル各500mgを30mlのピリジン中に膨潤させておき、これに0.134ミリモルのオキシバナジウム-フタロシアニン-テトラカルボン酸から製した対応カルボン酸クロリドと、7.9モル当量のDMAPとを加えた。これを室温にて22時間攪拌後、80℃にて2時間加熱した。ピリジンを溜去し、残渣を150mlの10%酢酸に溶かし、これを1N苛性ソーダ水溶液63ml中に添加した。生成する繊維状ゲルを採取し、洗液が中性になるまで洗った後凍結乾燥して、キトサン-オキシバナジウム-フタロシアニン化合物(収量: 460mg、緑色、オキシバナジウム-フタロシアニン含量: 0.81%)を得た。

定して480mgのキトサン-フタロシアニン化合物を暗緑色繊維状物として得た。(鉄含量: 0.28%; フタロシアニン含量: 4.61%)

#### 実施例13

ニッケル-フタロシアニン-テトラカルボン酸0.1gを0.4mlのチオニルクロリドとピリジンを含むトルエン中にて加熱還流し、対応するカルボン酸クロリドを製した。別に乾燥キトサンゲル500mgを1.7gの無水酢酸ナトリウムを加えた酢酸15ml中にて膨潤させ、この中に前記酸クロリドを加え、80℃の油浴中2.5時間加温した。溶媒を溜去し、残渣を50mlの10%酢酸に溶かした。ついでアルカリ液中に注入して固定した。得られた繊維状物を水洗、凍結乾燥して200mgのキトサン-フタロシアニン化合物を青色繊維状物として得た。(ニッケル含量: 0.44%; ニッケルフタロシアニン含量: 5.6%)

#### 実施例14

コバルト-フタロシアニン-テトラカルボン酸

#### 実施例16および17

オキシバナジウム-フタロシアニン-テトラカルボン酸の代わりに、各々亜鉛-フタロシアニン-テトラカルボン酸、マンガン-フタロシアニン-テトラカルボン酸を用いた以外は、実施例15と同様にしてキトサン-亜鉛-フタロシアニン化合物(収量: 470mg、淡緑色、亜鉛-フタロシアニン含量: 0.46%)およびキトサン-マンガン-フタロシアニン化合物(収量: 460mg、灰緑色、マンガン-フタロシアニン含量: 0.42%)を得た。

#### 実施例18

キトサン(東京化成(株)製)0.5gを30mlのピリジンに分散させた中に鉄-フタロシアニン-モノカルボン酸82mgを溶かし、これにWSC155mgを添加して一夜室温で攪拌した。ついで、80℃の油浴中で10分間加温し、DMAP100mgを加えてさらに1時間20分間温度に加熱した。ピリジンを減圧溜去し、残留物に50mlの10%酢酸を加えて1日室温でかきまぜ

て暗青色のほぼ均質な分散液を得た。これを1N NaOH 200ml中に注射器から押し出して糸状のゲルを得、1～2時間室温に放置後ふりいで濾取し、十分に水洗し、ついで凍結乾燥して、暗緑青色繊維状のキトサン-フタロシアニン化合物557mg(鉄含量:0.61%、フタロシアニン含量:6.68%)を得た。

#### 実施例19

実施例18と同様にしてキトサン0.5gと鉄-フタロシアニン-ジカルボン酸83mgとを反応させ、生成物を同様にアルカリ固定し、ついで凍結乾燥してキトサン-フタロシアニン化合物540mgを暗緑青色繊維状物として得た。(鉄-フタロシアニン含量:4.73%)

#### 〔マヨネーズ瓶を用いた脱臭試験例〕

内容積約925mlのマヨネーズ瓶に実施例9、10および18で得たキトサン-フタロシアニン化合物各40mgを入れた。これにゴム製のガス注入口を設けた樹脂製の中蓋をし、蓋の周囲を封じ、その上にガス注入口の当たる部分をくり抜い

たねじ蓋を閉めた。ついで、測定対象の硫化水素ガスを該マヨネーズ瓶中のガス濃度が $\times 100$ ppaになるように注射器により注入した。以後室温に放置し、瓶内のガス濃度を経時的にガスクロマトグラフィー((株)島津製作所製GC装置)により測定した。1試験期間は10日間(240時間)とし、その間、瓶の中のガスが完全に消費された場合には、再び瓶内濃度が $\times 100$ ppaになる量のガスを補給しつつ測定を継続し、各試料の処理し得るガスの総量を求めた。また、従来市販されているフタロシアニン系誘導体の脱臭剤、脱臭繊維についても同様に試験を行った。これらの結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例	処理された硫化水素の総量 (mg/g試料)
9	9.78
10	8.84
18	17.00
市販品A <sup>1)</sup>	0.34
市販品B <sup>2)</sup>	6.38

注1) フタロシアニン誘導体含浸レーヨン繊維

2) 脱臭用フタロシアニン誘導体

特許出願人 武田薬品工業株式会社

代理人 弁理士 森 岡 博